

A OXIDAÇÃO E A REDUCÇÃO NA BIOCHIMICA

Prof. ANTONIO BARRETO
Cathedratico da cadeira de Chimica
Agricola da Escola Nacional de
Agronomia

(Resumo da conferencia organizada pelo Directorio da Escola Nacional de Agronomia e realisada no dia 20/7/1935 no salão nobre da E. N. A.)

O conhecimento do mecanismo da redução e oxidação nos organismos vivos, é a chave para a elucidação de todos os phenomenos de syntheses biochimicas.

Apesar de se considerar por terra a celebre vis-vitalis da alchimia, no moderno florecimento da chimica organica, com a descoberta da synthese da urea por Wöhler em 1828, ainda persiste silenciosamente, para muitos autores, o que chamam a força da vida: Die Lebenskraft. De facto, phenomenos ha na biochimica, que não se explicam, e em vão se procura obter com os conhecimentos actuaes da chimica, maiores esclarecimentos.

Em trabalhos que publicamos, ousamos lançar mão dos compostos organometallicos para elucidarmos as diferentes syntheses biochimicas, isto porque, devido, a extraordinaria reactibilidade dos mesmos, torna-se facil e comprehensivel qualquer redução ou oxidação no organismo vivo. Consideramos o facto de não termos até aqui base experimental propria para o conhecimento dos phenomenos biochimos, motivados pelos meios diferentes aos dos organismos vivos, que até hoje ainda empregamos.

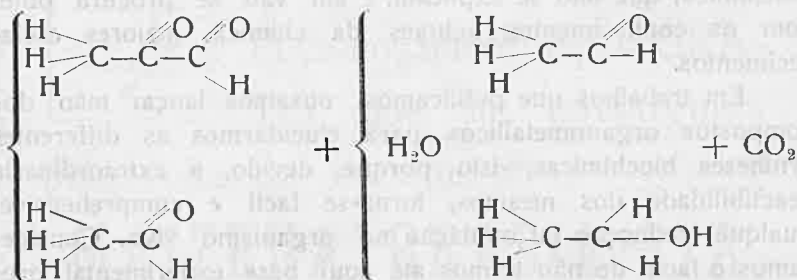
Os meios bioquímicos, todos sem excepção, são macromoleculares. As reacções bioquímicas se desenvolvem nesses meios e as directrises são mui diferentes que as que constatamos em laboratorio, no geral, procedidas em meio micromolecular.

Da influencia que exerce a presença de qualquer impureza nas reacções químicas, é facto observado por qualquer químico, em geral se manifestando nitidamente no rendimento final.

Assim sendo, torna-se logico, que para o estudo bioquímico das reacções, das syntheses, devemos procurar os mesmos meios colloidaes da química biológica. Accrescendo se a estes factos, reacções organometallicas, processadas nesses mesmos meios, poderemos aquilatar com facilidade a multiplicidade das reacções possiveis e não é extranhavel que as reacções bioquímicas se apresentem de uma forma tão fantasticamente complexas.

Dos phenomenos bioquímicos, um dos mais estudados, é sem duvida o da fermentação alcoolica. Em todos esses phenomenos bioquímicos nota-se sempre um encadeiamento de reacções, precedendo aos productos finais, termos instaveis, de grande reactividade. A formação de aldeido acetico, na fermentação alcoolica, foi brilhantemente demonstrada por Neuberg, captando este pela Dimedona ou sulfitos.

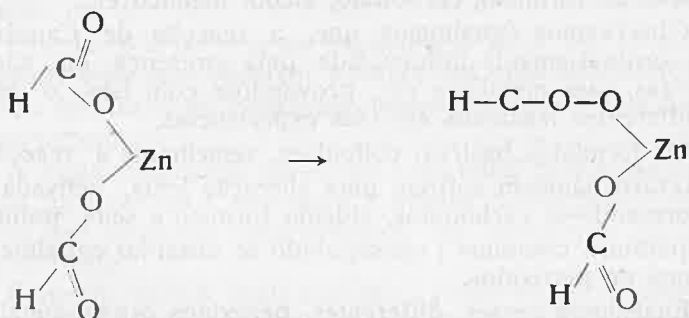
A formação do alcool, é facilmente comprehensivel, lançando-se mão da reacção de Cannizzaro; mormente admittindo-se a formação de cetoaldeidos:



A reacção de Cannizzaro, cada vez mais tem penetrado na explicação de phenomenos biologicos. Esta reacção, porém, de uma applicação illimitada em todos os phenomenos de oxido-

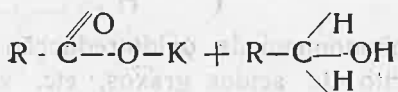
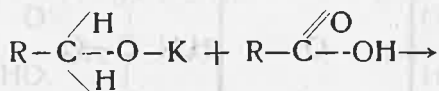
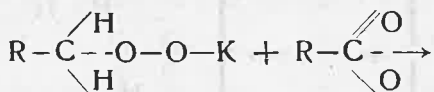
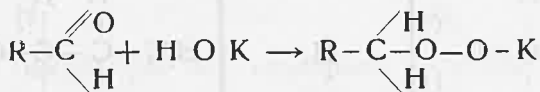
redução, não tem seu mecanismo suficientemente esclarecido. Em nossos trabalhos, procuramos esclarecer este mecanismo e, até certo ponto, encontramos apoio na formação intermediária de peróxidos, que se formam, difficilmente captaveis devido a grande instabilidade dos mesmos. De facto, quando aquecemos formiato de calcio, sob determinadas condições, podemos provar a presença de peróxidos, que em meio acido, oxida iodeto de potassio, ou iodeto de cadmio, pondo iodo em liberdade.

Assim sendo, poderia-se dar a formação dos seguintes tautómeros, do formiato de calcio, de zinco ou magnésio.



Formado o peróxido, facilmente, se transporta o oxigenio de peróxido, ao radical formiato restante, desprendendo-se aldeido formico e restando o carbonato do metal, productos finais da distillação secca de formiatos.

Com o mesmo aspecto se apresenta a reacção de Cannizzaro propriamente dita: Aquecendo se aldeido formico ou aldeido benzoico em meio alcalino (NaOH ou KOH) forma-se respectivamente acido acetico e alcool ou alcool benzilico e acido benzoico.



Acceito o mecanismo da reacção de Cannizzaro sob este ponto de vista, todos os phenomenos de oxido-reducção e de oxidação biologica, se tornam de uma clareza meridiana.

Para esclarecel-o porem ainda mais, poderia ainda accrescentar a seguinte prova experimental :

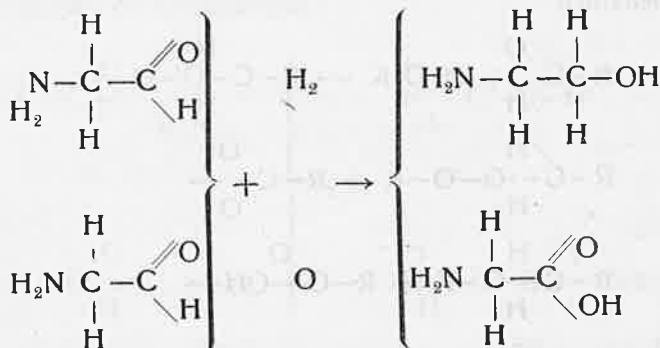
A reacção de Cannizzaro se processa egualmente a temperatura commum, como por exemplo, submettendo-se a acção de hydroxidos alcalino terreos colloidaes e aldeido formico, verifica-se, após algum tempo com as devidas precauções, a formação do formiato, carbonato, alcool metilico etc.

Observamos egualmente que, a reacção de Cannizzaro é extraordinariamente influenciada pela presença ou não de impurezas, saes metalicos etc., provandose com isto, o motivo dos diferentes fracassos em taes experiencias.

Os formiatos basicos, colloidaes, semelhante a reacção de Cannizzaro, tambem soffrem uma alteração lenta, activada pela luz, formando-se carbonatos, aldeido formico e seus polimeros a temperatura commum ; conseguindo-se observar egualmente a presença de peroxidos.

Ensistimos nesses diferentes peroxidos organometallicos, por que julgamos residir nelles justamente todo e qualquer phenomeno de synthese biologica, tanto os originados da oxido-reducção como os de oxidação.

Não estamos isolados sob este ponto de vista, pois, Neuberg, Oppenheimer e até Winterstein (v. pag. 6 do tratado Handbuch der Pflanzenanalyse volume 4) admite a reacção de Cannizzaro na formação de glicocola e amino alcool, da seguinte forma :



Estendendo-se o phonomeno da oxido-reducção de Cannizzaro ao desdobraimento de acidos graxos, etc. verificamos.

egualmente uma simplicidade extraordinaria das reacções biochimicas e encontramos facil explicação para o phenomeno da respiração e da propria funcção chlorofilliana.

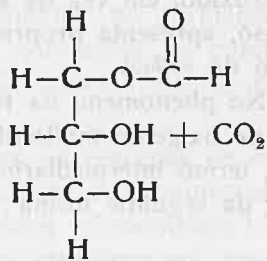
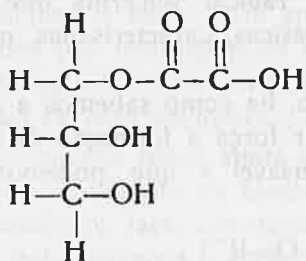
A oxidação dos acidos graxos, por via biochimica, dá se como sabemos, nos carbonos *B*, ao contrario da oxidação que obtemos em laboratorio por meio de permanganato etc. e que dá a oxidação no carbono *A*.

Exceptua-se porém a oxidação por meio de agua oxigenada diluida que em determinadas condições nos dá igualmente oxidação em *B*.

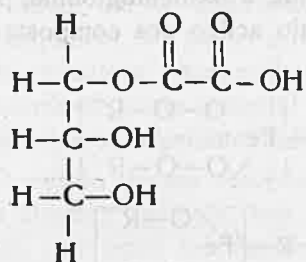
Este facto é de enorme importancia para as nossas observações, pois vem alicerçar a oxido-reducção biochimica, por meio da formação de peroxidos intermediarios e que sempre precisamos.

A agua oxigenada apresenta a formula typica do peroxido que formulamos e apresenta a mesma instabilidade dos peroxidos que julgamos caracterizados em innumeradas pesquisas de laboratorio.

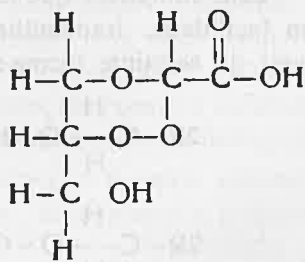
Podemos incluir neste capitulo a oxido-reducção observada na synthese do acido formico por meio de acido oxalico e glycerina :



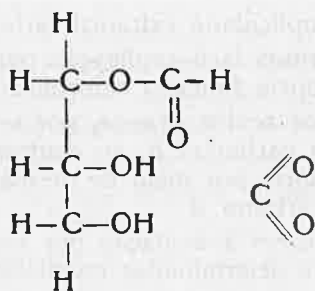
Esta reacção, por nós igualmente estudada, permittiu a fixação de um peroxido intermediario seguinte:



a)



b)



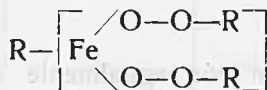
c)

Na synthese do acido formico, forma-se o esther *a* que pelo aquecimento nos dá o peroxido *b* que oxida o proprio radical carboxila do acido oxalico, formando-se o anhydrido carbonico, restando o radical formila, esterificado a glicerina.

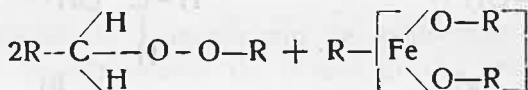
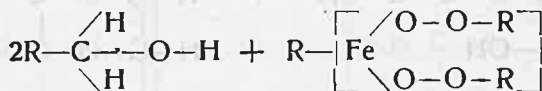
Trata-se portanto de uma legitima reacção oxido-reductora e perfeitamente de accordo com a propria reacção de Cannizzaro.

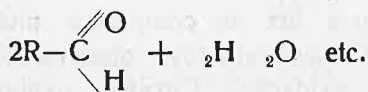
A unica divergencia que existe é do agente de formação do peroxido, em vez de termos o radical glicerina que aliás, no caso, apresenta propriedades basicas, caracterisadas na formação do *esther*.

No phenomeno da respiração, ha como sabemos a absorção de oxigenio mollecular, e por força a formação de peroxidos, termo intermediario indispensavel e que podemos formular da seguinte forma :

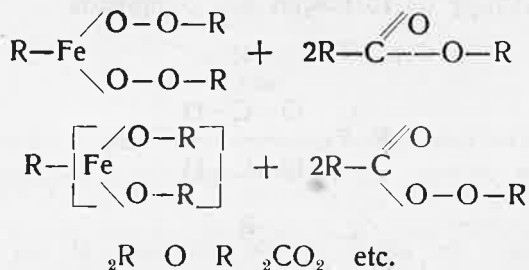


Este complexo que corresponde a oxihemoglobina, poderá com facilidade, transmittir oxigenio activo aos compostos oxidaveis da seguinte forma :





ou ainda



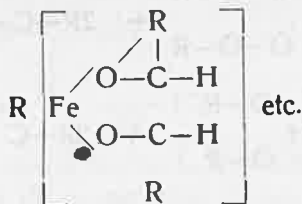
O phenomeno chlorofilliano da redução do gaz carbonico é justamente o inverso, podendo, o dióxido de carbono captado pelo complexo chlorofilliano (organo-metallico) apresentar a formula tautomera de peróxido, que com perda de oxigenio, dá lugar a formação do aldeido formico, activo polimerisando-se em amilo. O facto, de justamente se formar, na função chlorofilliana o amilo, vem apoiar a theoria da formação de peróxidos por intermedio de radicaes hydroxillas, no complexo chlorofilliano, R — Me OH por nós já sufficientemente explanada em revistas technicas.

Desejamos frisar ainda que todas as reacções de oxido-redução e oxidação na biochimica carecem de complexos organometallicos, facto constatavel em todos phenomenos biochimicos, pela presença invariavel de saes metallicos em maior ou menor escala. Naturalmente, nos seres animaes, pela vida essencialmente oxidante, os depositos mineraes, verdadeiras cinzas, se depositam em tal quantidade que constituem finalmente o nosso esqueleto, ao passo que os vegetaes, pela vida reductora e oxido-reductora, accumulam materia organica, a cellulose, constituindo-se deste material a esqueleto, mas sempre existindo, a parte mineral, elemento indispensavel nas syntheses biologicas.

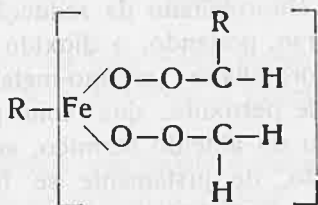
O estudo dessas reacções de oxidacção e oxido redução para a chimica agricola, tem um valor incalculavel e podemos verificar, que estas se processam mesmo sem a intervenção de microorganismos.

Na exposição á luz de complexos metallicos organicos, principalmente os hydroxilados, observamos uma constante oxido-reducção e oxidação: Citratos, oxalatos de ferro etc.

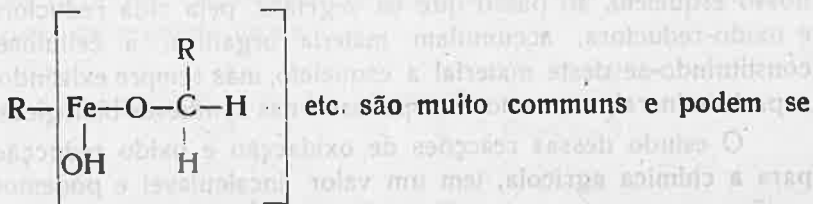
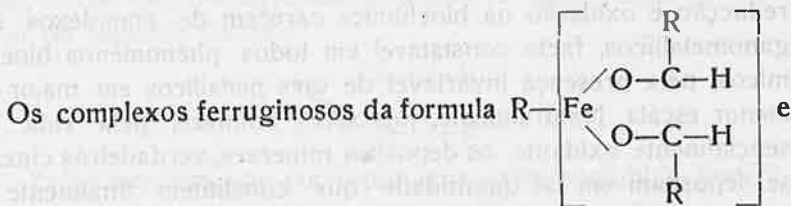
Este mesmo phenomeno se observa em solos ferruginosos onde, em virtude da formação dos complexos.



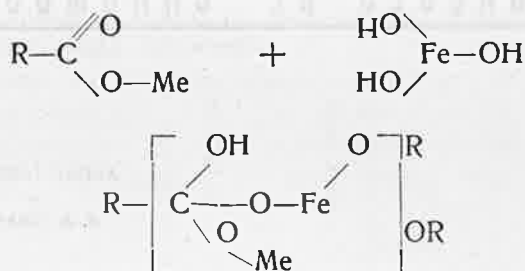
que em presença de O se tranforma em



temos uma constante oxidação de tal forma que, difficilmente as terras roxas, apresentam humus em quantidade apreciavel, o que já não succede as terras brancas, pobres em ferro onde mais facilmente, se accumula materia humosa.



formar mesmo a custa de radicaes carbonilas da seguinte forma :



Interessante é que estes mesmos complexos formam-se com Alumínio, Bismutho e grande numero de outros metais polyvalentes.

O chloreto de magnésio, não precipita em hydroxido em uma solução de tartarato de sodio, nem mesmo com addição de hydroxido de sodio.

Em experiencias por nós procedidas, verificamos que os complexos de bismutho, em presença de diferentes outros cations, augmenta extraordinariamente a sensibilidade a luz, mormente em presença do cation calcio. Da mesma forma comportam-se os complexos ferruginosos.

Este fato é importante para a comprehensão dos phenomenos de oxidação rapida da materia organica em terras roxas.

Com a acção da luz, decompõem-se os peroxidos que se formam na obscuridade, com uma oxidação da materia organica. Em consequencia da oxidação ha formação constante de compostos carboxilados e hydroxilados e por conseguinte, a renovação dos complexos metallicos acima citados.

Cão com as patas sensiveis

Quando o cão apparecer com a parte inferior das patas muito sensiveis, a ponto de deixar sahir sangue em contacto com o solo, trata-se certamente de uma especie de agumento que consiste na inflamação dos tuberculos plantarios que guardam a face inferior dos dedos. Em casos assim, convem dar banhos de *formol* á 2 % aos pés, e em seguida cair a palma dos mesmos com uma solução de *azul de methyleno*.